

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec, Wanda Burakiewicz-Mortka, Jerzy Klinik, Andrzej Tybel

Zmiany powierzchniowych i strukturalnych właściwości węgla aktywnych wywołane ich utlenianiem

Adsorbenty węglowe (węgle aktywne, aktywne włókna węglowe, węglowe sita molekularne, sadze) są interesującymi ciałami stałymi, o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej oraz o stosunkowo małej reaktywności chemicznej. Ich znaczenie jest dlatego tak duże, gdyż można kontrolować, między innymi, ich porowatość i chemię powierzchni [1,2]. Chemiczna budowa powierzchni węgla aktywnych wpływa w istotny sposób na ich właściwości adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, hydrofobowo-hydrofilowe i inne. Chemiczny charakter powierzchni materiałów węglowych jest w decydującym stopniu określony przez rodzaj, liczbę i sposób związania z nią różnych heteroatomów, wśród których największe znaczenie ma niewątpliwie tlen.

Utlenianie adsorbentów węglowych jest jedną z najpopularniejszych metod prowadzących do zwiększenia liczby tlenowych grup funkcyjnych. Stosowane do tego celu czynniki utleniające można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej zalicza się utleniacze gazowe, takie jak tlen, ozon, powietrze, para wodna, dwutlenek węgla, tlenki azotu. Druga grupa to roztwory zawierające substancje utleniające, takie jak kwas azotowy, kwas nadchlorowy, kwas fosforowy, nadtlenek wodoru, kwaśne roztwory nadmanganianu potasu, woda chlorowa, podchloryn sodu i inne. W zależności od rodzaju zastosowanego czynnika utleniającego oraz warunków prowadzenia procesu modyfikacji uzyskuje się wzrost liczby powierzchniowych grup funkcyjnych, ale także zróżnicowanie udziału poszczególnych ich typów. Powierzchniowe związki tlenowe, ze względu na ich charakter chemiczny, dzieli się na dwa główne rodzaje, tj. mające grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (karboksylowe, fenolowe, karbonylowe typu chinonowego, laktonowe, bezwodnikowe) oraz grupy funkcyjne o charakterze zasadowym (chromenowe, pironopodobne) [3]. Tlenowe grupy funkcyjne, znajdujące się na powierzchni adsorbentu węglowego, są analogiczne do typowych grup funkcyjnych występujących w związkach organicznych. Liczba powstających grup zależy od rodzaju surowca stosowanego do otrzymywania węgla aktywnego, od warunków fizyczno-chemicznych procesu karbonizacji i aktywacji, jak również od rodzaju utleniającego reagentu i warunków prowadzenia procesu utleniania. Adsorbenty węglowe są ze swej natury adsorbentami o stosunkowo dużej

hydrofobowości, przy czym poddane procesowi utleniania znacznie poprawiają swoje właściwości adsorpcyjne względem takich polarnych adsorbatów jak alkohole, kwasy organiczne, estry, aminy i przede wszystkim woda [4].

W literaturze spotyka się wiele prac poświęconych utleniającej modyfikacji adsorbentów węglowych, ale tylko nieliczne z nich dotyczą śledzenia zmian powierzchniowych i strukturalnych tych materiałów w związanych z procesem łagodnego bądź mocnego ich utleniania.

Zasadniczym celem niniejszej pracy były systematyczne badania serii węgla aktywnych utlenianych w różnych warunkach za pomocą utleniających reagentów w fazie ciekłej. Zmiany dotyczące struktury porowatej, a także chemii powierzchni węgla aktywnych, śledzono na podstawie pomiarów adsorpcyjnych.

Metodyka badań

Przemysłowe węgle aktywne, tj. AG5, CWZ22, DTO, HZCH i WD, których krótką charakterystykę przedstawiono w tabeli 1, utleniano za pomocą 30% roztworu H_2O_2 , 30% roztworu $HClO_4$ oraz 65% roztworu HNO_3 . Utlenianie węgla aktywnych prowadzono dla tych trzech utleniaczy w temperaturze pokojowej. Dodatkowo w przypadku 65% roztworu kwasu azotowego utlenianie węgla aktywnych prowadzono także w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Sposób utleniania węgla aktywnych w temperaturze pokojowej był następujący: Próbkę węgla aktywnego o masie około 10 g wprowadzono do kolby okrągłodennej, zamkniętej chłodnicą zwrotną, i dodawano stopniowo około 100 cm^3 30% roztworu H_2O_2 lub 30% $HClO_4$ lub też 65% HNO_3 . Zawiesinę węgla mieszano przez trzy godziny. Po procesie utleniania węgiel aktywny dekantowano i przemywano wielokrotnie wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza równego pH wody destylowanej. Próbkę węgla aktywnego po utlenieniu suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze $110\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu czterech godzin.

Utlenianie węgla aktywnych 65% roztworem HNO_3 w temperaturze wrzenia przeprowadzono w następujący sposób: Próbkę węgla aktywnego o masie około 10 g wprowadzono do kolby okrągłodennej, zamkniętej chłodnicą zwrotną, i dodawano stopniowo około 100 cm^3 65% HNO_3 . Mieszaninę ogrzewano. Po osiągnięciu temperatury wrzenia zawiesinę węgla aktywnego mieszano przez dwie godziny. Po ostudzeniu węgiel aktywny dekantowano i przemywano wielokrotnie wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza równego pH wody destylowanej. Próbkę węgla aktywnego po utlenieniu suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze $110\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu czterech godzin.

Prof. dr hab. inż. J. Choma, dr W. Burakiewicz-Mortka, mgr inż. A. Tybel: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, 44-242 Kent, Ohio, USA

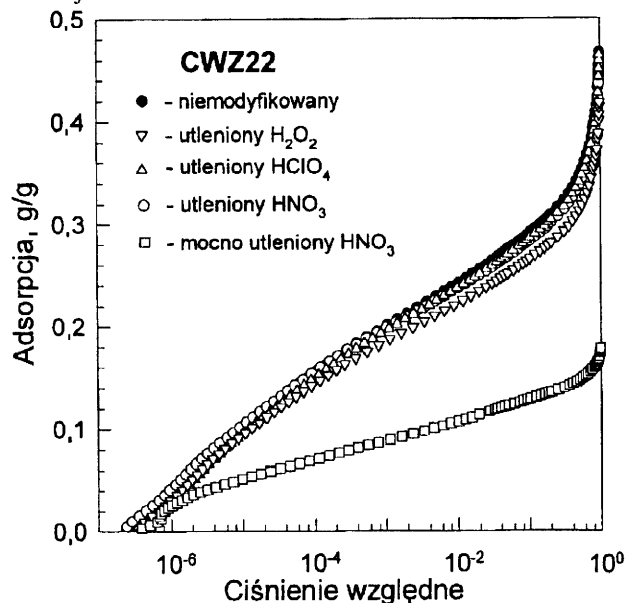
Dr inż. J. Klinik: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Tabela 1. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych

Symbol	Pochodzenie węgla aktywnego	Charakterystyka
AG5	GryfSkand, Hajnówka, Polska	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granu 1,00 mm, otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
CWZ22	Carbon, Racibórz, Polska	Węgiel pylisty, otrzymywany z wybranych gatunków drzew liściastych, stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej w celach odbarwiających
DTO	GryfSkand, Hajnówka, Polska	Węgiel ziarnowy (0,30 mm), otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do uzdatniania wody
HZCH	GryfSkand, Hajnówka, Polska	Węgiel ziarnowy (0,50+0,75 mm), otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do oczyszczania powietrza
WD	GryfSkand, Hajnówka, Polska	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granu 0,75 mm, otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej

Strukturalne zmiany węgla aktywnych, wywołane procesem ich utleniania za pomocą różnych utleniaczy, badano wyznaczając niskotemperaturowe ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) izotermę adsorpcji azotu. Izotermę tę wyznaczono za pomocą analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA).

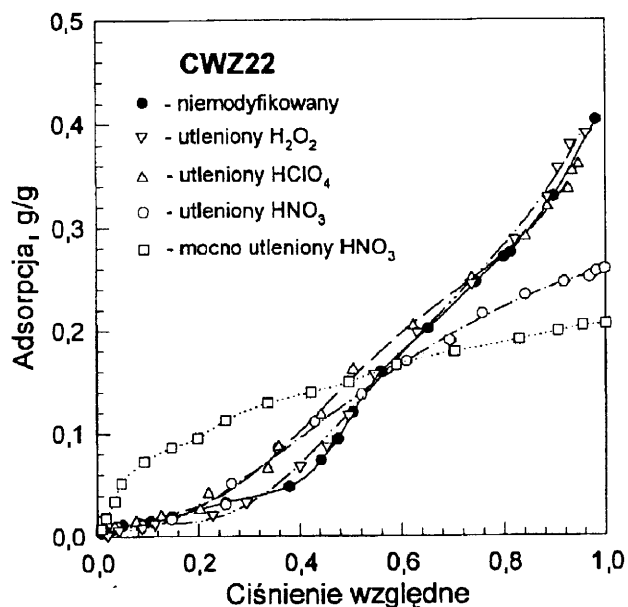
Przykładowe doświadczalne izotermę adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla wyjściowego węgla aktywnego CWZ22 oraz węgla utlenionego za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3 przedstawiono na rysunku 1 w układzie współrzędnych: adsorpcja azotu w gramach N_2 na gram węgla aktywnego w funkcji ciśnienia względnego w skali logarymicznej.



Rys. 1. Doświadczalne izotermę adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na próbkach niemodyfikowanego i utlenionego węgla aktywnego CWZ22

Powierzchniowe zmiany węgla aktywnych, wynikające z powstawania na ich powierzchni tlenowych grup funkcyjnych, w trakcie procesu utleniania za pomocą utleniaczy o różnej mocy, badano wyznaczając izotermę adsorpcji pary wodnej w temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Izotermę adsorpcji wyznaczono metodą objętościową za pomocą mikrobiuretek cieczo-

Przykładowe doświadczalne izotermę adsorpcji pary wodnej dla wyjściowego węgla aktywnego CWZ22 oraz węgla utlenionego za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3 przedstawiono na rysunku 2 w układzie współrzędnych: adsorpcja pary wodnej w gramach H_2O na gram węgla aktywnego w funkcji ciśnienia względnego.



Rys. 2. Doświadczalne izotermę adsorpcji pary wodnej w temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ na próbkach niemodyfikowanego i utlenionego węgla aktywnego CWZ22

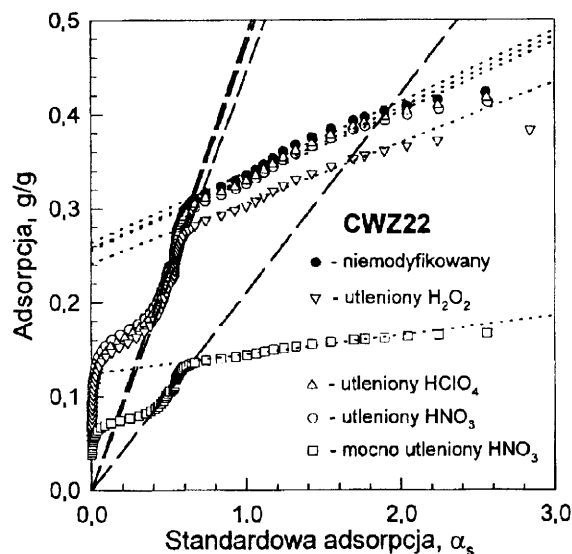
Dyskusja wyników

Struktura porowata

Wpływ utleniania węgla aktywnych na ich strukturę porowatą badano wykorzystując porównawczą metodę α_s [5]. Za pomocą tej metody wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą węgla aktywnych (S_t), objętość mikroporów (V_{mi}) oraz powierzchnię właściwą mezoporów (S_{me}). Idea tej – stosunkowo prostej – metody sprowadza się do porównania doświadczalnej izotermę adsorpcji na porowatym ciele stałym z izotermą adsorpcji na standardowym nieporowatym adsorbencie odniesienia [6].

Warto w tym miejscu podkreślić, że zarówno porowaty adsorbent jak i nieporowaty adsorbent odniesienia winny charakteryzować się podobnymi właściwościami powierzchniowymi. Jako standardowy adsorbent odniesienia wykorzystano niegrafityzowaną sadzę BP280 firmy Cabot Co. Doświadczalna izotermę adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na tej sadzy została przedstawiona w pracy [7]. Wykresy α_s , uzyskane na podstawie izotermę adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla niemodyfikowanego i utlenionych węgla aktywnych serii CWZ22, przedstawiono na rysunku 3.

Na podstawie liniowej części wykresu, dla małych wartości α_s , wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą węgla aktywnych (S_t), natomiast na podstawie liniowej części wykresu,



Rys. 3. Wykresy α_s dla azotu adsorbowanego w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na próbkach niemodyfikowanego i utlenionego węgla aktywnego CWZ22

dla dużych wartości α_s , wyznaczono objętość mikroporów (v_{mi}) i powierzchnię właściwą mezoporów (S_{me}). Strukturalne parametry dla niemodyfikowanych i utlenionych węgla aktywnych, wyznaczone przy użyciu metody α_s dla izoterm adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, przedstawiono w tabeli 2.

Analiza wartości parametrów struktury porowatej utlenionych węgla aktywnych (tab.2) i porównawcza analiza izoterm adsorpcji azotu dla węgla aktywnych serii CWZ22 (rys.1) pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków: Utlenianie węgla aktywnych w stosunkowo łagodnych warunkach (temperatura pokojowa) za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3

Tabela 2. Parametry struktury porowatej niemodyfikowanych i utlenionych węgla aktywnych, wyznaczone za pomocą metody α_s na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Węgiel aktywny	S_t m^2/g	v_{mi} cm^3/g	S_{me} m^2/g	Zawartość popiołu % wag.
AG5				
niemodyfikowany	1060	0,41	46	16,9
utleniony H_2O_2	1130	0,42	56	14,4
utleniony HClO_4	1260	0,47	53	4,8
utleniony HNO_3	1280	0,46	48	7,3
mocno utleniony HNO_3	580	0,33	33	5,6
CWZ22				
niemodyfikowany	1040	0,32	175	8,1
utleniony H_2O_2	950	0,29	150	9,9
utleniony HClO_4	1030	0,31	175	3,1
utleniony HNO_3	1020	0,31	170	3,4
mocno utleniony HNO_3	470	0,15	44	4,6
DTO				
niemodyfikowany	960	0,36	59	21,5
utleniony H_2O_2	860	0,32	51	19,8
utleniony HClO_4	1020	0,38	52	8,8
utleniony HNO_3	1070	0,39	73	9,5
mocno utleniony HNO_3	470	0,18	45	8,5
HZCH				
niemodyfikowany	1690	0,68	45	3,4
utleniony H_2O_2	1580	0,63	37	2,7
utleniony HClO_4	1620	0,64	33	0,8
utleniony HNO_3	1630	0,64	34	1,3
mocno utleniony HNO_3	1090	0,42	30	1,1
WD				
niemodyfikowany	1300	0,52	90	20,9
utleniony H_2O_2	1230	0,47	64	10,7
utleniony HClO_4	1210	0,46	59	2,0
utleniony HNO_3	1210	0,45	44	2,9
mocno utleniony HNO_3	560	0,22	20	2,9

nie powoduje drastycznych zmian struktury porowatej tych węgla. W wypadku niektórych węgla aktywnych (AG5 i DTO) obserwowano pewne nieznaczne rozwinięcie struktury porowatej, objawiające się zwiększeniem całkowitej powierzchni właściwej (S_t), zwiększeniem objętości mikroporów (v_{mi}) i zwiększeniem powierzchni właściwej (S_{me}) dla węgla utlenionych w stosunku do węgla wyjściowych. Efekty te były bardziej widoczne w wypadku kwasu azotowego i nadchlorowego niż w wypadku nadtlenu wodoru. Przyczyną rozwijania struktury porowatej utlenionych węgla aktywnych jest – jak się wydaje – usuwanie części składników nieorganicznych zawartych w tych węglach. Świadczą o tym dane liczbowe procentowej zawartości popiołu (w % wag.) dla węgla niemodyfikowanych i utlenionych (tab.2), otrzymane na podstawie pomiarów grawimetrycznych ogrzewanych próbek węgla, podczas przepływu powietrza, do temperatury $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Działanie kwasami azotowym lub nadchlorowym powodowało wielokrotne zmniejszenie procentowej zawartości popiołu w węglach aktywnych. W wypadku innych węgla aktywnych (CWZ22, HZCH i WD) obserwowano pewne niezznaczne pogorszenie właściwości adsorpcyjnych łagodnie utlenionych węgla aktywnych w stosunku do azotu. Pogorszenie tych właściwości objawiało się niewielkim zmniejszeniem wartości całkowitej powierzchni właściwej (S_t), objętości mikroporów (v_{mi}) i powierzchni właściwej mezoporów (S_{me}) węgla utlenionych H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3 w temperaturze pokojowej, w stosunku do węgla niemodyfikowanych.

Zupełnie inne efekty wywoływał proces mocnego utleniania węgla aktywnych za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze wrzenia. W tym wypadku obserwowano (rys.1, tab.2) drastyczną degradację struktury porowatej mocno utlenionych węgla aktywnych. Parametry charakteryzujące strukturę porowatą zmniejszyły się średnio o około 50%. Dotyczyło to zarówno struktury mikro- jak i mezoporowatej. Tak więc mocne utlenienie węgla aktywnych powodowało bardzo znaczne obniżenie ich właściwości adsorpcyjnych względem azotu.

Zmiany powierzchniowe

Wpływ utleniania węgla aktywnych na ich właściwości powierzchniowe badano wyznaczając izoterm adsorpcji pary wodnej. Woda, będąc adsorbentem polarnym i oddziałując w procesie adsorpcji z tlenowymi grupami funkcyjnymi, pozwala na precyzyjną rejestrację zmian zachodzących na powierzchni węgla aktywnych. Przykładowe doświadczalne izoterm adsorpcji (rys.2) pokazują, że zarówno proces łagodnego jak i mocnego utlenienia węgla aktywnych miał wpływ na ich właściwości adsorpcyjne w stosunku do wody. Adsorpcja pary wodnej na niemodyfikowanych węglach aktywnych, które ze swej natury charakteryzują się hydrofobową powierzchnią, była stosunkowo mała w obszarze niskich równowagowych ciśnień względnych ($p/p_0 < 0,4$). Było to spowodowane stosunkowo małą liczbą tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węglowej, stanowiących pierwotne centra adsorpcyjne dla cząsteczek wody. Łagodne utlenienie węgla aktywnych za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3 w temperaturze pokojowej spowodowało pewną poprawę właściwości adsorpcyjnych tych węgla w obszarze średnich ciśnień względnych ($0,2 < p/p_0 < 0,6$) (rys.2). Efektywność utleniania wzrastała w następującej kolejności: $\text{H}_2\text{O}_2 < \text{HClO}_4 < \text{HNO}_3$. W wypadku mocno utlenionych węgla aktywnych przy użyciu stężonego HNO_3 w temperaturze wrzenia, pomimo znacznego zmniejszenia struktury porowatej (co wykazano analizując izoterm adsorpcji azotu), adsorpcja pary wodnej w obszarze niskich

ciśnien względnych ($p/p_0 < 0,4$) była znacznie większa niż dla niemodyfikowanych i łagodnie utlenionych węgli aktywnych. Było to spowodowane tworzeniem na powierzchni węglowej znacznej liczby tlenowych grup funkcyjnych. Grupy te, będąc pierwotnymi centrami adsorpcyjnymi dla cząsteczek wody, są odpowiedzialne za wzrost adsorpcji wody w tym obszarze ciśnień względnych. W przedziale wyższych ciśnień względnych, tj. powyżej 0,4, kiedy przebiega proces kondensacji kapilarnej, dla którego rozwinięcie struktury porowatej ma dominujące znaczenie, obserwowano znaczne zmniejszenie adsorpcji dla węgla mocno utlenionych w stosunku do węgla niemodyfikowanych. W związku z tym, także w przedziale ciśnień względnych większych od 0,6, adsorpcja pary wodnej na niemodyfikowanych węglach aktywnych była znacznie większa niż dla węgla mocno utlenionych. W celu ilościowego zilustrowania wpływu efektów utleniania węgla aktywnych na adsorpcję pary wodnej, w tabeli 3 przedstawiono ilość zaadsorbowanej wody w cm^3/g dla ciśnień względnych $p/p_0=0,2$ oraz $p/p_0=0,95$.

Tabela 3. Ilość zaadsorbowanej wody na niemodyfikowanych i utlenionych węglach aktywnych dla ciśnienia względnego (p/p_0) równego odpowiednio 0,2 i 0,95

Węgiel aktywny	$V_{0,2}$ cm^3/g	$V_{0,95}$ cm^3/g
AG5		
niemodyfikowany	0,025	0,46
utleniony H_2O_2	0,032	0,45
utleniony HClO_4	0,021	0,47
utleniony HNO_3	0,030	0,44
mocno utleniony HNO_3	0,061	0,20
CWZ22		
niemodyfikowany	0,026	0,38
utleniony H_2O_2	0,019	0,39
utleniony HClO_4	0,025	0,36
utleniony HNO_3	0,022	0,25
mocno utleniony HNO_3	0,096	0,20
DTO		
niemodyfikowany	0,017	0,36
utleniony H_2O_2	0,019	0,33
utleniony HClO_4	0,020	0,37
utleniony HNO_3	0,020	0,32
mocno utleniony HNO_3	0,062	0,17
HZCH		
niemodyfikowany	0,013	0,70
utleniony H_2O_2	0,014	0,82
utleniony HClO_4	0,031	0,67
utleniony HNO_3	0,019	0,82
mocno utleniony HNO_3	0,073	0,30
WD		
niemodyfikowany	0,011	0,44
utleniony H_2O_2	0,014	0,40
utleniony HClO_4	0,022	0,37
utleniony HNO_3	0,017	0,42
mocno utleniony HNO_3	0,059	0,16

Łagodne utlenienie węgla aktywnych spowodowało niewielki wzrost adsorpcji wody dla ciśnienia $p/p_0=0,2$, w stosunku do węgla niemodyfikowanych, natomiast to łagodne utlenienie nie zmieniło właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych w stosunku do wody dla ciśnienia względnego $p/p_0=0,95$. Mocne utlenienie węgla za pomocą HNO_3 w temperaturze wrzenia spowodowało kilkukrotny wzrost adsorpcji wody dla każdego węgla aktywnego dla $p/p_0=0,2$ i równocześnie 2-3-krotne zmniejszenie zaadsorbowanej wody dla $p/p_0=0,95$.

Izoterm adsorpcji pary wodnej na niemodyfikowanych węglach aktywnych reprezentują V typ izoterm adsorpcji według klasyfikacji IUPAC [9]. Ten typ odzwierciedla bardzo

ślabe oddziaływania cząsteczek wody z powierzchnią węglową zawierającą stosunkowo małą liczbę tlenowych grup funkcyjnych. Dubinin i Sierpiński [10] zaproponowali proste równanie do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na powierzchni węglowej. Równanie to dotyczy początkowej części izoterm, kiedy to cząsteczki wody adsorbują się na pierwotnych centrach adsorpcyjnych będących tlenowymi grupami funkcyjnymi. Każda cząsteczka wody zaadsorbowana na pierwotnym centrum adsorpcyjnym tworzy wtórne centrum adsorpcyjne, które adsorbuje kolejną cząsteczkę wody poprzez utworzenie wiązania wodorowego. W przypadku, gdy a_0 oznacza liczbę pierwotnych centrów adsorpcyjnych, zaś a oznacza ilość zaadsorbowanej wody dla ciśnienia względnego $p/p_0=h$, to równanie izoterm adsorpcji Dubinina-Sierpińskiego (DS-1) może być zapisane w następującej postaci [11]:

$$a = \frac{a_0 c h}{1 - c h} \quad (1)$$

gdzie c jest parametrem kinetycznym.

Równanie (1) może być stosowane do opisu początkowej części izoterm adsorpcji pary wodnej na powierzchni węglowej, tj. kiedy $h < 1/c$. Model adsorpcji reprezentowanej za pomocą równania (1) został następnie rozwinięty także przez Dubinina i Sierpińskiego [12]. Nowe równanie, zwane równaniem Dubinina-Sierpińskiego (DS-2), może być zapisane w następującej postaci:

$$h = \frac{a}{c(a_0 + a)(1 - k a)} \quad (2)$$

gdzie k jest parametrem uwzględniającym zmniejszenie się liczby miejsc adsorpcyjnych na skutek zapełniania się dostępnej przestrzeni adsorpcyjnej.

Równanie (2) może być stosowane do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na adsorbentach węglowych w przedziale wyższych ciśnień względnych ($0,1 < h < 1,0$), w porównaniu z równaniem DS-1. W niniejszej pracy do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na adsorbentach węglowych wykorzystano także klasyczne równanie teorii objętościowego zapełniania mikroporów Dubinina-Astachowa (DA-n) o następującej postaci [13]:

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (3)$$

gdzie a jest ilością zaadsorbowanej wody w gramach na gram adsorbentu w temperaturze T i dla ciśnienia względnego p/p_0 , a_0 jest całkowitą ilością wody zaadsorbowanej na danym adsorbencie, $A = RT \ln(p_0/p)$ jest potencjałem adsorpcyjnym, E_0 jest charakterystyczną energią adsorpcji dla adsorbentu odniesienia (zazwyczaj jest nim benzen), β jest współczynnikiem podobieństwa (dla wody równym 0,203), zaś n jest niezależnym od temperatury parametrem określającym typ struktury porowatej oraz naturę badanego układu adsorpcyjnego.

Równanie (3) zostało rozszerzone przez Jarońca, Chomę i wsp. [14], dzięki czemu uzyskano równanie Jarońca-Chomy o następującej postaci:

$$a = a_0 \exp \left[1 + \left(\frac{A}{\beta \rho} \right)^v \right] \quad (4)$$

gdzie ρ i v są parametrami rozkładu gamma stosowanego do opisu strukturalnej niejednorodności adsorbentu.

Równania (3) i (4) stosowane do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na węglach aktywnych w całym przedziale mierzonych ciśnień względnych.

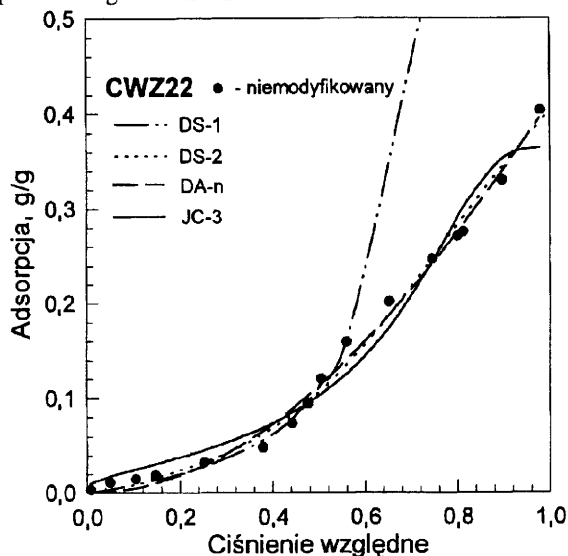
Izoterm adsorpcji pary wodnej na węglach aktywnych są zazwyczaj opisywane za pomocą równań DS-1 i DS-2,

natomiast inne równania izoterm adsorpcji są niezwykle rzadko stosowane do badania adsorpcji wody na tych adsorbentach. Parametry równań izoterm adsorpcji DS-1, DS-2, DA-n i JC-3, uzyskane na podstawie aproksymacji doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na niemodyfikowanych i utlenionych węglach aktywnych, w odpowiednich dla danego równania przedziałach ciśnień względnych p/p_0 , przedstawiono w tabelach 4 i 5. W tabelach tych przedstawiono także wartości odchylenia standardowego σ , charakteryzującego dokładność aproksymacji. Wartości te obliczono za pomocą następującej zależności:

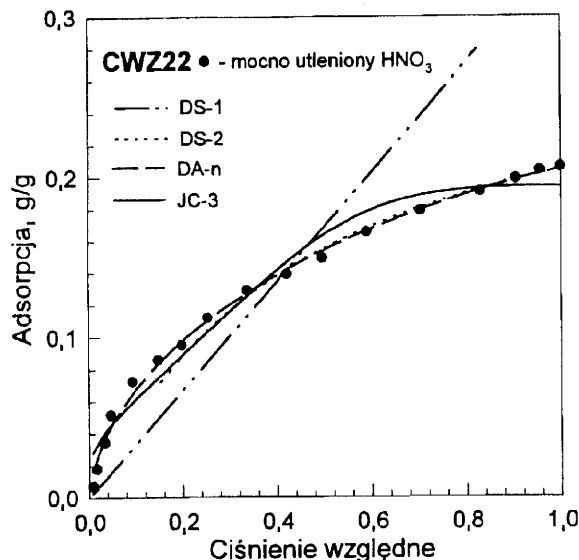
$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (a_i^d - a_i^o)^2}{N - 1} \right]^{0.5} \quad (5)$$

gdzie a_i^d i a_i^o są odpowiednio doświadczalnymi i obliczonymi wartościami adsorpcji pary wodnej na węglu aktywnym, natomiast N jest liczbą punktów doświadczalnych.

Analiza parametrów przedstawionych w tabelach 4 i 5 dla każdego z równań izoterm adsorpcji pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków: Klasyczne równania izoterm adsorpcji DS-1 i DS-2 opisują adsorpcję pary wodnej w ograniczonym przedziale ciśnień względnych. Równanie DS-1 (1) może być stosowane od najniższych ciśnień względnych do średnich ciśnień względnych mniejszych od około 0,6 (rys.4). Równanie DS-2 (2) może być stosowane dla ciśnień względnych od około 0,1 do wysokich ciśnień względnych równych 0,96±0,99 (rys.4). W odróżnieniu od tego przeprowadzona analiza pokazała, że równania DA-n (3) i JC-3 (4) dobrze opisują doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej na węglach aktywnych w całym przedziale mierzonych ciśnień względnych, tj. od około 0,02 do 0,96±0,99 (rys.4). Głównym parametrem równań DS-1 i DS-2 jest a_0 , które oznacza liczbę pierwotnych centrów adsorpcyjnych na powierzchni węglowej. Dla większości badanych węgli aktywnych parametr a_0 dla równania DS-1 rośnie w następującej kolejności: węgiel aktywny niemodyfikowany < węgiel utleniony H_2O_2 < węgiel utleniony $HClO_4$ < węgiel utleniony HNO_3 . Jest to parametr niewątpliwie proporcjonalny do liczby tlenowych grup funkcyjnych, jakie udało się wprowadzić na powierzchnię węglową na skutek procesu utleniania. Wskazuje on również na moc odpowiedniego utleniacza.



Rys. 4. Aproksymacja doświadczalnej izoterm adsorpcji pary wodnej, zmierzonej w temperaturze 25 °C, na niemodyfikowanym węglu aktywnym CWZ22 za pomocą równań DS-1, DS-2, DA-n i JC-3



Rys. 5. Aproksymacja za pomocą równań DS-1, DS-2, DA-n i JC-3 doświadczalnej izoterm adsorpcji pary wodnej, zmierzonej w temperaturze 25 °C, na węglu aktywnym CWZ22 utlenionym za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze wrzenia

Dodatkowo należy stwierdzić, że równania DS-1 i DS-2 nadają się do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na silnie utlenionych węglach aktywnych (rys.5). Świadczą o tym dwa następujące fakty: po pierwsze uzyskiwane wartości parametrów $a_0=10,4+27,9$ g/g dla równania DS-1 i $a_0=1,73+2,70$ g/g dla równania DS-2, dla węgli aktywnych mocno utlenionych stężonym kwasem azotowym w temperaturze wrzenia, były o dwa rzędy wielkości większe od parametrów a_0 uzyskanych dla węgli aktywnych utlenionych $HClO_4$ i HNO_3 w temperaturze pokojowej. Wartości te były zbyt duże na to, aby można im było przypisać rzeczywisty sens fizyczny. Nawet najsilniejsze utlenianie nie jest w stanie wytworzyć tak dużej liczby tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli aktywnych [15]. Uzyskane wartości parametrów a_0 dla mocno utlenionych węgli aktywnych wynikają z formalnego dopasowania równań DS-1 i DS-2 do punktów doświadczalnych izoterm adsorpcji. Otrzymane stosunkowo duże wartości odchylenia standardowego (tab.4) dla równań DS-1 i DS-2 dla węgli aktywnych mocno utlenionych HNO_3 są drugim faktem wskazującym na to, że równań tych nie należy stosować do opisu adsorpcji pary wodnej na tych właśnie węglach aktywnych.

Diametralnie inne wyniki otrzymano w wypadku zastosowania równań DA-n i JC-3 do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na niemodyfikowanych, łagodnie utlenionych i mocno utlenionych węglach aktywnych (tab.5, rys.4 i 5). Stwierdzono, że oba równania z nieomal jednakową dokładnością opisują izotermy adsorpcji pary wodnej, zarówno na węglach niemodyfikowanych (rys.4), łagodnie utlenionych jak i mocno utlenionych (rys.5), poprawnie oddając zmianę kształtu izoterm wywołaną efektem mocnego utleniania. Sens fizyczny parametru a_0 jest inny w wypadku równań DA-n i JC-3 niż w wypadku równań DS-1 i DS-2. Tutaj a_0 jest całkowitą pojemnością adsorpcyjną adsorbentu w stosunku do wody. Mocne utlenianie węgli aktywnych, prowadzące do częściowej degradacji ich struktury porowatej, powodowało istotne zmniejszenie parametru a_0 (tab.5). Analiza wartości charakterystycznej energii adsorpcji (E_0) (parametru równania DA-n) wskazuje na jeszcze jedno ciekawe spostrzeżenie. Otóż proces utleniania prowadził do zwiększenia liczby tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węglowej, co z kolei prowadziło do wzrostu energii oddziaływania tej powierzchni z cząsteczkami

Tabela 4. Parametry struktury porowatej niemodyfikowanych i utlenionych węgla aktywnych, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C za pomocą równania Dubinina-Sierpińskiego (DS-1) (1) i Dubinina-Sierpińskiego (DS-2) (2)

Symbol węgla aktywnego	DS-1				DS-2				
	a_0 g/g	c	p/p_0	σ	a_0 g/g	c	k g/g	p/p_0	σ
AG5									
niemodyfikowany	0,067	1,18	0,021+0,59	0,0073	0,051	1,51	0,80	0,13+0,96	0,0288
utleniony H ₂ O ₂	0,083	1,24	0,085+0,60	0,0047	0,058	1,69	0,98	0,13+0,97	0,0296
utleniony HClO ₄	0,082	1,26	0,100+0,60	0,0050	0,035	1,98	1,06	0,10+0,99	0,0187
utleniony HNO ₃	0,105	1,27	0,120+0,57	0,0076	0,037	2,25	1,24	0,12+0,98	0,0207
mocno utleniony HNO ₃	10,4	0,022	0,021+0,59	0,0120	2,49	0,096	1,24	0,11+0,95	0,0580
CWZ22									
niemodyfikowany	0,055	1,33	0,008+0,56	0,0057	0,063	1,40	0,94	0,11+0,98	0,0278
utleniony H ₂ O ₂	0,095	1,08	0,021+0,63	0,0085	0,044	1,62	1,10	0,11+0,96	0,0221
utleniony HClO ₄	0,198	0,83	0,017+0,62	0,0089	0,084	1,51	1,24	0,13+0,95	0,0241
utleniony HNO ₃	0,221	0,72	0,021+0,61	0,0088	0,035	2,33	2,40	0,15+0,99	0,0186
mocno utleniony HNO ₃	25,0	0,013	0,008+0,59	0,0276	1,73	0,35	3,40	0,09+0,99	0,0305
DTO									
niemodyfikowany	0,095	0,91	0,021+0,58	0,0100	0,049	1,42	0,96	0,15+0,99	0,0345
utleniony H ₂ O ₂	0,089	0,92	0,021+0,61	0,0094	0,061	1,20	0,72	0,15+0,97	0,0248
utleniony HClO ₄	0,079	1,17	0,021+0,61	0,0189	0,045	1,71	1,19	0,15+0,99	0,0741
utleniony HNO ₃	0,075	1,12	0,030+0,57	0,0023	0,058	1,37	1,02	0,15+0,95	0,0226
mocno utleniony HNO ₃	15,00	0,014	0,008+0,51	0,0167	2,44	0,096	2,06	0,17+0,95	0,0639
HZCH									
niemodyfikowany	0,016	1,58	0,16+0,58	0,0134	0,021	1,66	0,52	0,16+0,96	0,0319
utleniony H ₂ O ₂	0,022	1,62	0,12+0,56	0,0072	0,024	1,73	0,50	0,12+0,95	0,0322
utleniony HClO ₄	0,069	1,40	0,10+0,56	0,0040	0,068	1,53	0,53	0,10+0,96	0,0237
utleniony HNO ₃	0,095	1,36	0,13+0,59	0,0195	0,033	1,96	0,61	0,13+0,95	0,0255
mocno utleniony HNO ₃	27,9	0,011	0,03+0,62	0,0109	2,70	0,11	0,37	0,11+0,95	0,0375
WD									
niemodyfikowany	0,025	1,26	0,021+0,63	0,0039	0,031	1,22	0,41	0,17+0,99	0,0288
utleniony H ₂ O ₂	0,036	1,32	0,017+0,59	0,0026	0,041	1,35	0,72	0,11+0,99	0,0865
utleniony HClO ₄	0,060	1,15	0,017+0,62	0,0059	0,043	1,42	0,87	0,17+0,97	0,0294
utleniony HNO ₃	0,051	1,26	0,021+0,60	0,0052	0,039	1,52	0,84	0,11+0,99	0,0297
mocno utleniony HNO ₃	11,4	0,017	0,008+0,59	0,0149	2,58	0,089	2,30	0,17+0,95	0,0577

Tabela 5. Parametry struktury porowatej niemodyfikowanych i utlenionych węgla aktywnych, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C za pomocą równania Dubinina-Astachowa (DA-n) (3) i Jarońca-Chomy (JC-3) (4)

Symbol węgla aktywnego	DA-n					JC-3				
	a_0 g/g	E_0 kJ/mol	n	p/p_0	σ	a_0 g/g	ρ kJ/mol	v	p/p_0	σ
AG5										
niemodyfikowany	0,470	6,44	1,51	0,021+0,96	0,0164	0,438	4,32	2,01	0,021+0,96	0,0142
utleniony H ₂ O ₂	0,462	7,97	1,49	0,085+0,97	0,0195	0,444	5,48	2,20	0,085+0,97	0,0180
utleniony HClO ₄	0,483	7,95	1,67	0,100+0,99	0,0111	0,466	5,78	2,44	0,100+0,99	0,0106
utleniony HNO ₃	0,460	9,30	1,77	0,065+0,98	0,0128	0,449	7,01	2,59	0,065+0,98	0,0128
mocno utleniony HNO ₃	0,214	13,9	0,74	0,021+0,95	0,0588	0,183	3,26	0,64	0,021+0,95	0,0127
CWZ22										
niemodyfikowany	0,410	6,63	1,04	0,008+0,98	0,0107	0,365	3,00	1,21	0,008+0,98	0,0205
utleniony H ₂ O ₂	0,411	6,92	1,10	0,021+0,96	0,0083	0,363	3,81	1,48	0,021+0,96	0,0181
utleniony HClO ₄	0,375	8,76	1,08	0,017+0,95	0,0078	0,335	4,73	1,46	0,017+0,95	0,0161
utleniony HNO ₃	0,257	11,2	1,39	0,021+0,99	0,0054	0,248	6,12	1,64	0,021+0,99	0,0101
mocno utleniony HNO ₃	0,205	25,8	1,14	0,008+0,99	0,0043	0,194	10,2	1,11	0,008+0,99	0,0111
DTO										
niemodyfikowany	0,379	6,25	1,28	0,021+0,99	0,0157	0,356	3,75	1,73	0,021+0,99	0,0140
utleniony H ₂ O ₂	0,367	5,80	1,14	0,021+0,97	0,0135	0,336	2,88	1,38	0,021+0,97	0,0073
utleniony HClO ₄	0,392	7,58	1,35	0,021+0,99	0,0110	0,370	4,46	1,75	0,021+0,99	0,0090
utleniony HNO ₃	0,354	6,85	1,15	0,030+0,95	0,0130	0,319	3,70	1,50	0,030+0,95	0,0092
mocno utleniony HNO ₃	0,181	16,7	0,70	0,008+0,95	0,0045	0,154	3,59	0,59	0,008+0,95	0,0101
HZCH										
niemodyfikowany	0,706	5,62	2,18	0,16+0,96	0,0190	0,694	5,71	4,61	0,16+0,96	0,0183
utleniony H ₂ O ₂	0,787	6,03	1,84	0,12+0,95	0,0344	0,746	5,84	3,94	0,12+0,95	0,0391
utleniony HClO ₄	0,724	6,35	1,30	0,10+0,96	0,0252	0,678	3,67	1,69	0,10+0,96	0,0282
utleniony HNO ₃	0,795	7,26	1,53	0,13+0,95	0,0251	0,759	5,60	2,61	0,13+0,95	0,0346
mocno utleniony HNO ₃	0,327	11,8	0,80	0,03+0,95	0,0075	0,281	3,57	0,79	0,03+0,95	0,0170
WD										
niemodyfikowany	0,477	3,87	1,43	0,021+0,99	0,0252	0,470	2,18	1,76	0,021+0,99	0,0154
utleniony H ₂ O ₂	0,431	5,16	1,17	0,017+0,99	0,0159	0,409	2,49	1,42	0,017+0,99	0,0138
utleniony HClO ₄	0,400	5,94	1,26	0,017+0,97	0,0139	0,377	3,32	1,63	0,017+0,97	0,0079
utleniony HNO ₃	0,449	6,00	1,42	0,021+0,99	0,0144	0,429	3,87	1,97	0,021+0,99	0,0103
mocno utleniony HNO ₃	0,169	17,3	0,74	0,008+0,95	0,0038	0,142	4,53	0,68	0,008+0,95	0,0094

wody. Wzrost energii adsorpcji spowodował regularny wzrost, dla wszystkich badanych węgli aktywnych, charakterystycznej energii adsorpcji (E_0) od węgla niemodyfikowanego ($E_0=4+6$ kJ/mol), poprzez łagodnie utleniony ($E_0=7+9$ kJ/mol), aż do mocno utlenionego ($E_0=17+25$ kJ/mol) (tab.5).

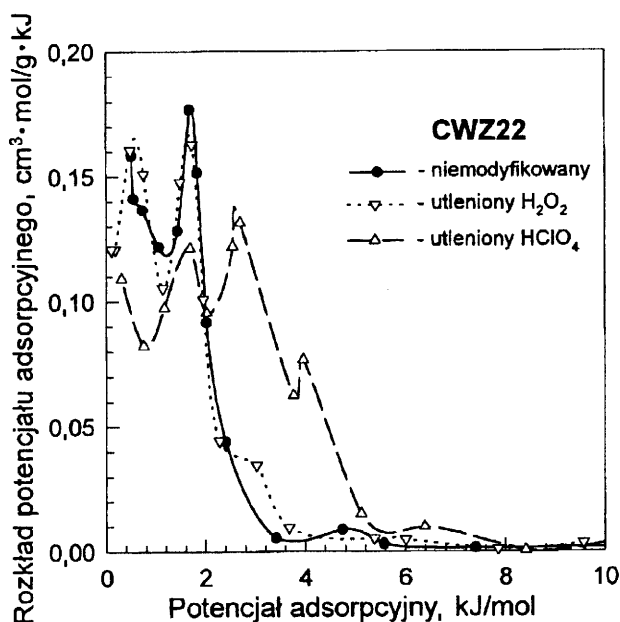
Jak się wydaje, proces mocnego utleniania powierzchni węglowej stężonym kwasem azotowym w temperaturze wrzenia powoduje wytworzenie tak dużej liczby grup funkcyjnych, że zmienia się mechanizm adsorpcji wody na tych węglach aktywnych, w porównaniu z węglami aktywnymi niemodyfikowanymi i łagodnie utlenionymi. Mocne utlenianie powierzchni węglowej powoduje, że tlenowe grupy funkcyjne są bardzo gęsto upakowane na powierzchni, w związku z czym cząsteczki wody adsorbowane na tych grupach funkcyjnych są tak blisko siebie położone, że tworzą ze sobą wiązania wodorowe, a także tworzą wiązania wodorowe z kolejnymi cząsteczkami wody z fazy gazowej. W wypadku mocno utlenionych węgli aktywnych mamy więc do czynienia nie z pojedynczymi miejscami adsorpcyjnymi, lecz raczej z pewnymi płacami adsorpcyjnymi. Sprzyja to więc znacznie większej adsorpcji wody dla stosunkowo małych ciśnień względnych. Wynika stąd zmiana kształtu izotermy adsorpcji dla węgla mocno utlenionego (rys.5), w porównaniu z węglem niemodyfikowanym (rys.4).

Zagadnienie adsorpcji wody na niemodyfikowanej i utlenionej powierzchni węglowej można rozważać także z punktu widzenia niejednorodności tej powierzchni. Jakościową informację o właściwościach tej powierzchni, na której biegnie proces adsorpcji, można uzyskać analizując funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego A , którego definicję przytoczono opisując równanie DA-n (3). Ilość zaadsorbowanej substancji, przeliczona na objętość ciekłego adsorbentu na jednostkę masy adsorbentu, oddaje objętość porów adsorbentu wypełnionych ciekłym adsorbentem dla danego ciśnienia równowagowego (p) i temperatury (T). Jeśli V_t odpowiada maksymalnej objętości adsorbentu, to za pomocą V_t-V można zdefiniować objętość niezapełnionych porów odpowiadającą potencjałowi adsorpcyjnemu mniejszemu od A , czyli różnica ta jest nieznormalizowanym rozkładem całkowym potencjału adsorpcyjnego $X_n^*(A)$ [16]. Pierwsza pochodna tego całkowego rozkładu względem A jest nieznormalizowanym różniczkowym rozkładem potencjału adsorpcyjnego:

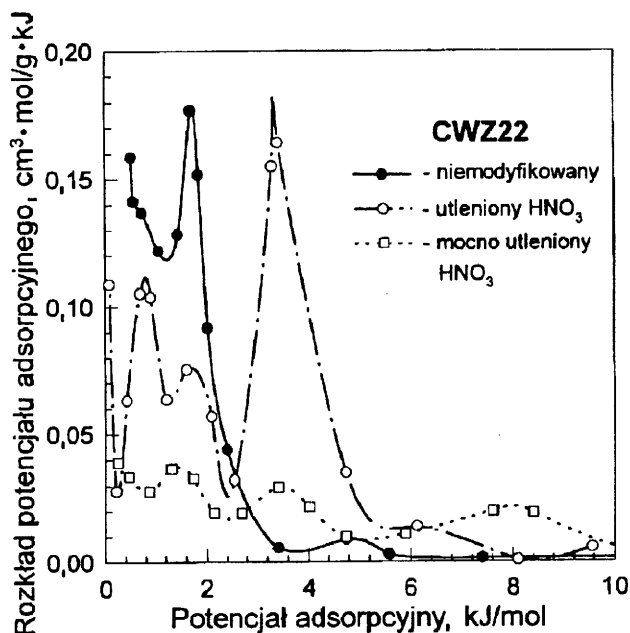
$$X(A) = dX_n^*(A)/dA = d(V_t - V)/dA = -dV(A)/dA \quad (6)$$

Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego obliczono na podstawie zależności (6), różniczkując krzywe charakterystyczne wody [17], które z kolei otrzymano z doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na badanych węglach aktywnych. Na rysunku 6 przedstawiono funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla niemodyfikowanego i utlenionego za pomocą H_2O_2 oraz $HClO_4$ węgla aktywnego CWZ22, natomiast na rysunku 7 przedstawiono funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla węgla niemodyfikowanego i utlenionego łagodnie (za pomocą HNO_3 w temperaturze pokojowej) oraz mocno utlenionego (za pomocą HNO_3 w temperaturze wrzenia) węgla aktywnego CWZ22.

Funkcje rozkładu przedstawione na rysunku 6 wskazują, że charakter chemiczny powierzchni węgla utlenionego za pomocą H_2O_2 zmienił się nieznacznie, natomiast w wypadku utleniania $HClO_4$ obserwowano pojawienie się nowego, dobrze ukształtowanego piku, świadczącego o nowych, silnych oddziaływaniach cząsteczek wody z powierzchnią utlenionego



Fys. 6. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla wody adsorbowanej na próbkach niemodyfikowanego węgla aktywnego CWZ22 i łagodnie utlenionego za pomocą H_2O_2 oraz $HClO_4$



Fys. 7. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla wody adsorbowanej na próbkach niemodyfikowanego węgla aktywnego CWZ22 oraz utlenionego łagodnie za pomocą HNO_3 w temperaturze pokojowej i temperaturze wrzenia

węgla aktywnego. Podobnie istotne zmiany dotyczą utlenionych węgli aktywnych (rys.7).

Bardzo mocne utlenienie powierzchni węglowej doprowadziło do pojawienia się szerokiego piku na funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego wody w obszarze dużych wartości potencjału adsorpcyjnego ($6+10$ kJ/mol), czyli małych wartości ciśnień względnych. W tym obszarze ciśnień względnych miał miejsce proces intensywnej adsorpcji cząsteczek wody. Wytworzone więc zostały centra adsorpcyjne o dużej energii adsorpcji.

Podsumowując przedstawione rozważania należy stwierdzić, że proces utleniania węgli aktywnych, zarówno łagodnego jak i mocnego, wpływa na ich właściwości powierzchniowe i strukturalne. Zmiany tych właściwości wygodnie jest

rejestrwać metodami adsorpcyjnymi dla niepolarnych i polarnych adsorbatów. Niektóre z tych metod zaprezentowano w niniejszej pracy.

Niniejszą pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 820/WAT, sfinansowanego przez KBN w roku 1998.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. R. C. BANASAL, J. B. DONNET, F. STOECKLI: Active Carbon. Marcel Dekker, New York 1988.
3. B. R. PURI: Surface complex on carbons. Chemistry and Physics of Carbon [Ed. P. J. Walker Jr.]. Marcel Dekker, New York 1966, Vol. 6.
4. M. ROZWADOWSKI, J. SIEDLEWSKI, R. WOJSZ: Sorption of polar substances on active carbons. Carbon, 1979, Vol. 17, pp. 411–417.
5. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption Area and Porosity. Academic Press, London 1982.
6. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Zastosowanie metody α_s do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z roztworów wodnych. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 39–41.
7. M. KRUK, M. JARONIEC, K. P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. J. Colloid Interface Sci., 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
8. J. CHOMA, M. JARONIEC: Characterization of structural heterogeneities of synthetic microporous carbons by high-resolution thermogravimetry. Chem. Anal. (Warsaw), 1995, Vol. 40, pp. 175–182.
9. K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Applied Chemistry, 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
10. M. M. DUBININ, V. V. SIERPINSKY: Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. Carbon, 1981, Vol. 19, pp. 402–410.
11. M. M. DUBININ: Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon, 1980, Vol. 18, pp. 355–363.
12. M. M. DUBININ, V. V. SIERPINSKY: Adsorption of water vapors by microporous carbon adsorbents. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1981, Vol. 258, pp. 1151–1161.
13. M. M. DUBININ: Microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon, 1982, Vol. 20, pp. 195–200.
14. M. JARONIEC, X. LU, R. MADEY, J. CHOMA: Evaluation of structural heterogeneities and surface irregularities of microporous solids, Materials Chem. Phys., 1990, Vol. 26, pp. 87–97.
15. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, J. KLINIK, K. OLEJNICZAK: Structural and surface properties of active carbons oxidized with nitric acid at high temperature. Polish J. Chem., 1998, Vol. 72, pp. 860–868.
16. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
17. J. CHOMA, M. JARONIEC: Estimation of the surface properties of unmodified and strongly oxidized active carbons on the basis of water vapor adsorption isotherms. Adsorption Sci. & Technology, 1998, Vol. 16, pp. 295–302.

Oxidation-Induced Changes in the Surface and Structural Properties of Active Carbons

The objective of the study was to investigate how liquid-phase oxidation with H_2O_2 , $HClO_4$ or HNO_3 affects the surface and structural properties of active carbons. To evaluate structural properties use was made of low-temperature ($-196^\circ C$) experimental adsorption isotherms of nitrogen measured on unmodified and oxidized carbons. Experimental adsorption isotherms of water vapor (measured on unmodified and oxidized active carbons at $25^\circ C$) were used to determine surface properties. The oxidation process was found to influence the parameters the porous structure. This influence was particularly distinct when the samples were oxidized with HNO_3 at its boiling temperature. The oxidation process also changed the surface

properties of the carbons, thus increasing the amount of adsorbed water vapor. In strongly oxidized active carbons samples a change in the adsorption mechanism was observed (as compared to unmodified or weakly oxidized samples). This observation was confirmed quantitatively by the parameters of the adsorption equations which were used to describe the experimental isotherms. The oxygen groups that form in the course of the oxidation process were found to alter the mechanism governing water phase formation on the carbon surface. This is reflected by the substantial changes in the adsorption potential distributions due to progressive oxidation of the carbon surface.